

Ag 生长温度对 Ag/ZnO 肖特基接触特性的影响

李新坤^{①*}, 李清山^{①②}, 梁德春^③, 徐言东^①, 谢小军^①

① 曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165;

② 鲁东大学, 烟台 264025;

③ 中国科学院半导体研究所, 北京 100083

* E-mail: phylxk@163.com

收稿日期: 2008-10-31; 接受日期: 2009-02-24

摘要 利用脉冲激光沉积(PLD)方法在 Si 衬底上制备了 ZnO 单晶体薄膜, 并在不同温度下生长了 Ag 膜作为肖特基电极, 研究了 Ag 与 ZnO 的接触特性. 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和 *I-V* 测试方法对样品的晶体质量、结构和电学性质进行了分析. 结果表明, ZnO 薄膜具有高度的 *c* 轴择优取向, Ag 膜随生长温度的不同的晶体质量有较大差异. 样品在室温下的 *I-V* 测试结果表明 Ag 电极的生长温度对 Ag/ZnO 接触性能有重要影响. 在 150℃ 和 200℃ 生长的 Ag 电极实现了 Ag 与 ZnO 的肖特基接触, 电极生长温度低于 150℃ 和高于 200℃ 的样品 Ag 与 ZnO 均为欧姆接触. 经过分析, 肖特基接触的形成依赖于在 Ag 与 ZnO 接触界面处形成的 p 型反型层.

关键词

ZnO

肖特基势垒

接触界面

MSM 结构

II-VI 族宽带隙半导体材料氧化锌(ZnO)室温禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 具有优良的物理和化学性质. ZnO 材料在制作压电传感器、变阻器、气敏元件、半导体激光器及透明导电薄膜等各个领域有着广泛的应用^[1~4]. 作为器件应用发展的前提, 制备高质量的金属-ZnO 接触是至关重要的问题. 根据半导体理论, 金属和半导体接触时存在接触势垒, 其大小与金属和半导体材料的功函数、半导体电子亲和势、表面态等因素有关, 由此金属-半导体接触可分为肖特基接触和欧姆接触两类. 以金属与 n 型半导体接触为例, 当金属的功函数 W_m 小于半导体的功函数 W_s 时, 在半导体表面形成负的空间电荷区, 半导体表面电子浓度比体内高得多, 形成高电导区, 金属和半导体形成欧姆接触. 当 $W_m > W_s$ 时, 半导体表面形成正的空间电荷区, 出现表面势垒, 金属和半导体形成肖特基接触. 利用金属-半导体接触形成肖特基势垒可以制作出性能优良的金属-半导体-金属

(MSM) 结构的肖特基探测器^[5,6]. MSM 结构特点之一就是无需制作 p-n 结, 适合于难以掺杂的半导体材料, 而且 MSM 结构与电子器件的制造工艺完全相容, 有利于实现器件集成. 目前, 生长 p 型掺杂的 ZnO 工艺还不成熟, 无法制作出性能优良的氧化锌 p-n 结, MSM 结构尤其适合制作 ZnO 基紫外探测器, 所以研究 ZnO 材料的肖特基接触有很好的现实意义. 近一段时间, 有些小组发表了一些关于金属与 ZnO 体材料的肖特基接触的报道^[7,8], 但是有关金属与 ZnO 薄膜材料的接触的研究还不多见. 本文研究了金属 Ag 与 ZnO 单晶薄膜材料的肖特基接触问题, 重点分析了 Ag 电极的制备温度对 Ag/ZnO 接触特性的影响.

1 实验方法

实验使用的设备是脉冲激光沉积(PLD)系统. 样品生长过程中用到 4 块靶材, 分别是金属 Al 靶、掺铝氧化锌靶(Al 的掺杂量为质量比 3%)、ZnO 陶瓷靶、金

属Ag靶,靶材纯度均优于99.99%。衬底采用导电类型为n型的单晶硅片, Si片厚度为450 μm, 晶向为(111)取向。Si衬底在放入真空室之前的预处理程序如下: (1)用去离子水漂洗硅片; (2)分别用丙酮、乙醇超声波清洗10 min; (3)用去离子水反复冲洗; (4)用5%的HF酸腐蚀5 min去除硅片表面的氧化层; (5)在去离子水中浸泡10 min。上述流程完成后将硅片用高纯N₂吹干, 在5 min内放入真空室。保持真空室的本底真空度优于 2×10^{-5} Pa。加热衬底至200℃, 利用激光熔融金属Al靶材, 在Si衬底上沉积500 nm厚的Al薄膜作为欧姆电极, 同时Al膜还是ZnO生长的金属缓冲层^[9,10]。由于ZnO的热膨胀系数($4.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和Si的热膨胀系数($2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)相差很大,从生长温度降到室温时, ZnO薄膜比Si衬底的热收缩更大, 从而薄膜承受巨大的张应力,而张应力将使薄膜开裂。生长ZnO之前, 在Si衬底上先沉积一定厚度的Al膜有利于在Si衬底上生长出高质量的ZnO薄膜。更换靶材先后在Al/Si衬底上外延生长掺铝ZnO(AZO)和本征ZnO。外延生长过程如下: 衬底升温至400℃, 生长250 nm的AZO层; 然后保持衬底温度400℃, 在反应室内通入纯度为99.999%的O₂, 保持氧压为2.6 Pa生长ZnO层450 nm, 生长完成后自然降温, 降温过程保持氧压不变; 最后在ZnO层上生长200 nm的Ag层作为肖特基电极。采用不同生长温度沉积Ag电极制备了一系列样品A~F, 对应Ag的生长温度分别为50℃, 100℃, 150℃, 200℃, 250℃, 300℃。Ag沉积过程中反应室真空度均优于 2×10^{-5} Pa, 防止Ag的氧化。薄膜生长时, 采用德国Tuilaser公司生产的Thin Film Star-20型KrF准分子激光器熔融靶材, 激光波长248 nm, 脉宽20 ns, 激光能量密度约2 J/cm², 工作频率10 Hz。在样品制备过程中, 样品台持续匀速自转以保持沉积薄膜的均匀性。

对所制备样品的测试分析主要集中在其结构和电学性质。利用扫描电子显微镜(JSF6100)测量样品的表面形貌, 采用X射线衍射仪(BD2000)测量其晶体结构, 并在室温下对其I-V特性进行测量分析。

2 结果与分析

2.1 样品的XRD谱

图1列出了样品A~F的X射线衍射图像。可以看

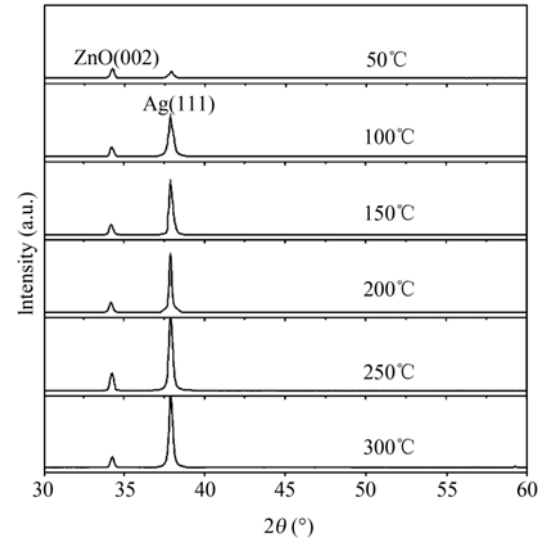


图1 样品的XRD图像

出所有样品ZnO均只出现了一个十分尖锐的(002)衍射峰, 衍射峰的强度和半峰宽各样品基本相同, 由此可以判断ZnO外延层具有高度c轴趋向, 结晶质量很好。所有样品均在 $2\theta = 37.88^\circ$ 出现了Ag的(111)衍射峰, 从图中可以看出此衍射峰参数随Ag层生长温度不同变化十分明显。该衍射峰的峰强 β , 半峰宽 $\Delta\theta$ 以及根据Scherrer方程^[11]($D = 0.9\lambda/(\Delta\theta\cos\theta)$)计算的Ag晶粒尺寸D列于表1。

表1 不同温度下生长银膜的XRD峰强、半峰宽和晶粒尺寸

参数	50℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
β (a.u.)	7052.7	41613.3	53231.9	56653.2	70212.5	71603.4
$\Delta\theta$ (°)	0.387	0.360	0.282	0.278	0.329	0.336
D(nm)	26.01	27.96	35.69	36.20	30.59	29.95

从图1和表1中数据可以看出, 50℃时生长的Ag膜, 结晶质量较差, Ag(111)衍射峰强度与ZnO(002)衍射峰强度基本相同, Ag晶粒尺寸较小。随着温度升高, 银衍射峰强度逐渐增强, 明显大于ZnO(002)峰的强度。从表中还可以看出, 随温度升高Ag(111)衍射峰的半峰宽先减小后增大, 也就是Ag晶粒的大小先增大后减小。分析其原因, 在较低的温度下(50~100℃), 沉积在ZnO表面的Ag原子获得能量较低, Ag膜结晶过程中原子移动受限, 很难形成较大晶粒, 结晶质量较差。随着温度升高(150~200℃), Ag原子有足够能量与周围Ag原子结合形成较大晶粒。在200℃时, Ag

膜表面晶粒的尺寸最大, 为 36.20 nm. 随着温度的进一步升高(250~300℃), Ag 膜表面晶粒尺寸有所减小, 是因为沉积在 ZnO 表面的 Ag 原子具有了很高的能量, 在 Ag 膜结晶过程中, Ag 原子可以在整个晶体自由移动, 所以 Ag 膜表现出均匀的晶粒大小, 在表面不存在 Ag 晶粒局域凝聚现象.

进一步分析 ZnO(002)衍射峰还可以发现, 随着 Ag 层生长温度的升高, 该衍射峰 2θ 值先减小后增大. 为了便于观察峰位的漂移, 把 ZnO(002)峰位单独取出放在图 2 中. XRD 衍射角的测量精度为 0.01° . 根据 ZnO(002)晶面的衍射方程 $c \sin \theta = \lambda$, 衍射峰位的这种变化反应在 ZnO 晶格常数 c 上就是 c 值先增大后减小. ZnO 晶格常数的变化是 Ag 原子占据 ZnO 晶格中的不同位置造成的. 最近有报道^[12]通过第一性原子电子结构计算指出 Ag 在 ZnO 中存在三种杂质构型, 分别是 Ag 占据 ZnO 晶格的 Zn 位、间隙位以及 O 位. 其中, Ag 占据 Zn 位的形成能最小, 是 Ag 在 ZnO 中最为稳定的掺杂形式, 出现的几率最大. Ag 的生长温度为 50℃ 和 100℃ 时, 沉积在 ZnO 表面的 Ag 原子获得的能量较低, 其进入 ZnO 晶格的几率很小, 此时 Ag 原子的对 ZnO 晶格的影响可以忽略. 随着温度的升高, Ag 原子在沉积过程中获得的能量也逐渐增强, Ag 原子进入 ZnO 晶格的数量大大增加, 此时的 Ag 原子在 ZnO 中的位置主要是替代 Zn 位. 当 Ag 占据 Zn 位时, 由于 Ag^+ 半径 (0.126 nm) 比 Zn^{2+} 半径 (0.074 nm) 要

大, 这种替代使得 ZnO 晶胞发生了膨胀, 晶格常数增大. 当温度进一步升高时, ZnO 表面的 Ag 原子具有了很大的能量, 在 ZnO 晶格中除了替位 Zn 原子的 Ag 原子外, Ag 原子占据间隙位的数量也大大增多, 占据氧位的 Ag 原子也有出现. 这时扩散进入 ZnO 晶格的大量的 Ag 原子能够有效抑制氧空位的产生, 而氧空位可以在 ZnO 晶格内部引入张应力, 是导致 ZnO 晶格尺寸变大的原因之一, Ag 的大量进入可以减小晶格内部张应力, 所以 ZnO(002)面间距变小, c 轴晶格常数变小.

2.2 样品的表面形貌

图 3 为样品 A~F 的表面形貌. 从图 3 中可以看出 Ag 的生长温度对样品的表面形貌有很大影响. 50℃ 时沉积在 ZnO 表面的 Ag 原子能量较低, 所生长 Ag 膜不均匀, 晶粒不明显, 结晶质量很差. 100℃ 时晶粒开始出现, 表面依旧不均匀, 存在局域化结晶现象. 150℃ 生长的 Ag 膜晶粒已经十分明显, 但表面存在 Ag 晶粒凝聚现象, 该温度下 Ag 原子获得的能量还不足以使它在整个表面均匀生长. 温度升高至 200℃ 时, Ag 膜表面形貌变得均匀致密, 表面晶粒明显, 反映了 Ag 膜较高的结晶质量. 250℃ 和 300℃ 生长的 Ag 膜表面晶粒大小较 200℃ 有所减小, 晶粒分布十分均匀, Ag 膜具有很高的结晶质量, 这与 Ag 膜结晶过程中 Ag 具有的较高能量密切相关. 通过 SEM 图像表现出来的 Ag 膜结晶状况随其生长温度的变化与通过 XRD 图像所分析结果完全一致.

2.3 样品的 I-V 特性

在室温下 ($T = 300 \text{ K}$) 分别对样品 A~F 的 I-V 特性进行了测量. 测试结果表明只有 Ag 电极的生长温度为 150℃ 和 200℃ 的样品表现出整流特性, 其余样品 Ag 与 ZnO 均为欧姆接触. 该结果有很好的实验重复性. 分析其原因, 我们认为: 150℃ 和 200℃ 时 Ag 电极的沉积在 Ag/ZnO 的接触界面导致了一 p 型 ZnO 反型层的出现. 反型层对温度的依赖性可以这样解释: Ag 的生长温度为 50℃ 和 100℃ 时, 沉积在 ZnO 表面的 Ag 原子获得的能量较低, 其进入 ZnO 晶格替代 Zn 位的几率很小, 相对于 ZnO 大量的本征缺陷来说, 此时 Ag 原子的作用可以忽略不计. 随着温度的升高, Ag 原子在沉积过程中获得的能量也逐渐增强, Ag 原子

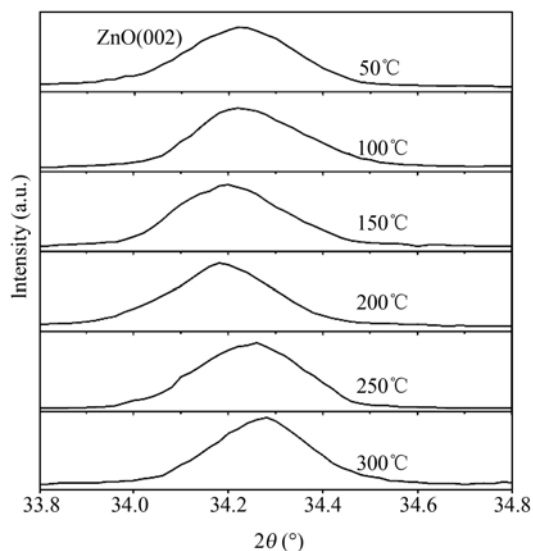


图 2 ZnO(002)衍射峰的移动

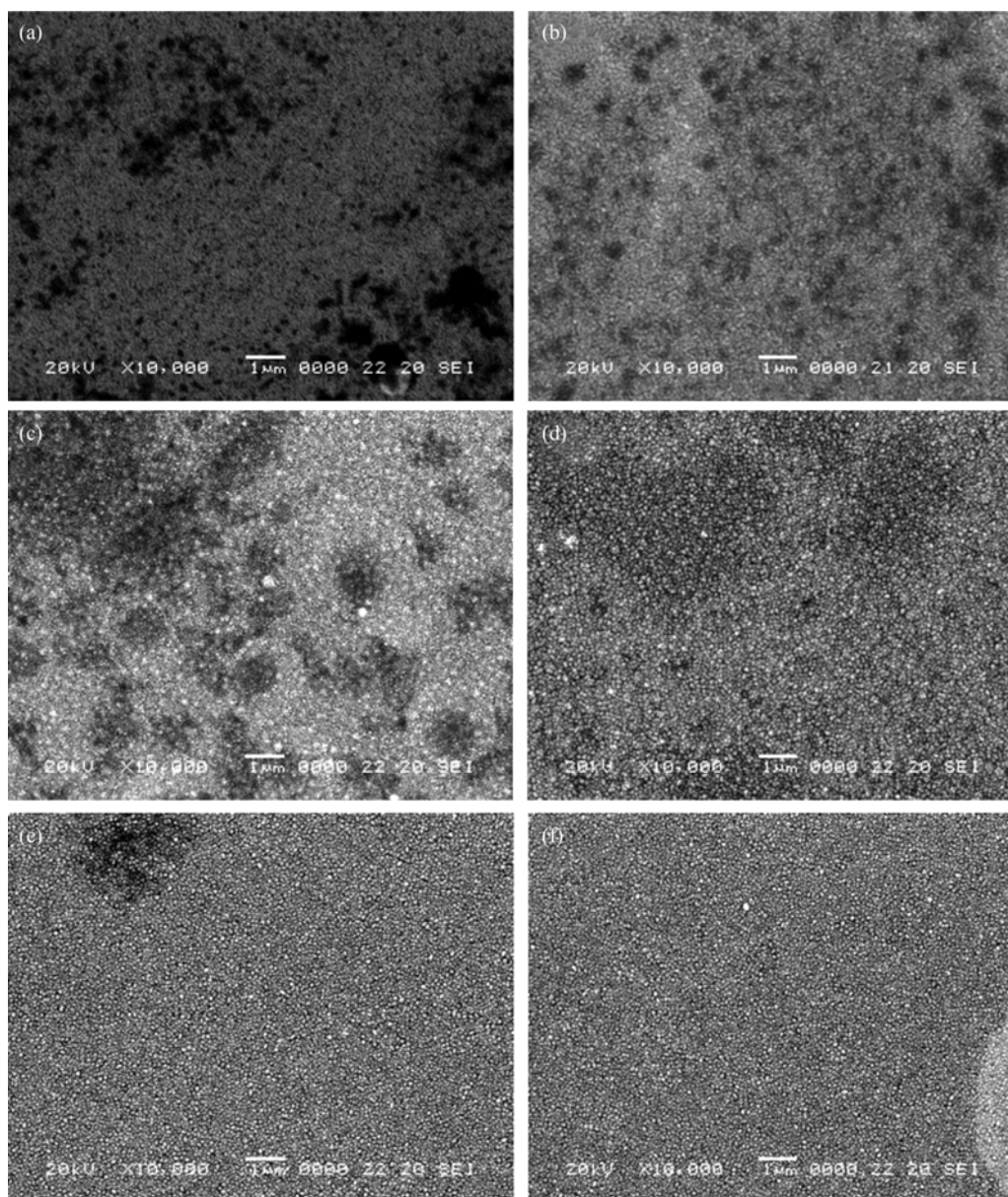


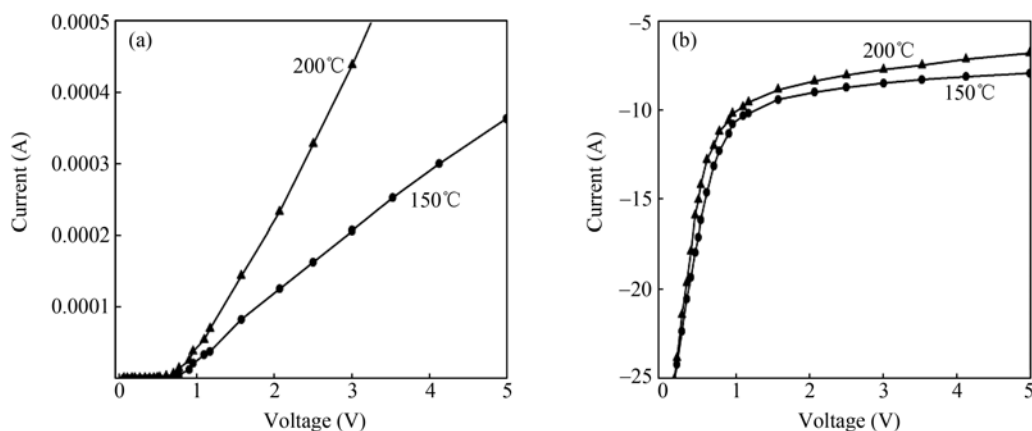
图3 不同温度下生长样品的 SEM 图像

(a) 50°C; (b) 100°C; (c) 150°C; (d) 200°C; (e) 250°C; (f) 300°C

进入 ZnO 晶格替代 Zn 位的几率大大增加, 这种替代在 ZnO 中引入了一受主能级, 有效抑制了 ZnO 本征缺陷的形成. 当 Ag 替代 Zn 位激发形成的受主影响超过 ZnO 本征缺陷影响而占主要地位的时候, 就实现了 ZnO 表面导电类型的改变, Ag 与 ZnO 通过这一反型层实现了肖特基接触. 当温度进一步升高时, ZnO 表面沉积的 Ag 原子具有了很高的能量, 在 ZnO 晶格中除了出现替位 Zn 原子的 Ag 原子外, Ag 原子占据间隙位的数量也大大增多. 间隙位的 Ag 原子在 ZnO 中是

以施主杂质的形式存在的, 从而在 ZnO 中引入了一施主能级, 会造成对受主能级的补偿效应, 使得 ZnO 表层反型失败. 另外温度的升高还造成了 Al 原子在 ZnO 层的扩散, Al 在 ZnO 中是一种很好的 n 型掺杂, 这也在一定程度上影响了 Ag 原子的受主作用, 所以 Ag 电极生长温度升高到 250°C 和 300°C 时, Ag 与 ZnO 之间又转变为欧姆接触.

下面对 Ag 与 ZnO 的肖特基接触进行具体分析. 150°C 和 200°C 样品的 *I-V* 特性曲线示于图 4(a). 为了

图 4 样品的 I - V 特性曲线

便于后面的计算, 把图4(a)纵轴取自然对数, 所得关系曲线示于图4(b).

根据半导体理论, 金属和半导体形成肖特基接触时, 两者费米能级持平, 在半导体表面形成肖特基势垒, I - V 曲线表现出整流特性. 由金属 Schottky 接触热离子发射理论, 对于所制备样品, 电流强度 $I = I_s [\exp(qV/nkT) - 1]$, 式中 $I_s = AA^*T^2 \exp(-q\phi_B/kT)$, I_s 为反向饱和电流, A 为肖特基结面积(文中样品 A 约为 0.025 mm^2). 室温下, $T = 300 \text{ K}$, $qV \gg 3kT$, 可以得到 $I = I_s \exp(qV/nkT)$, 两边同时取自然对数, 得到如下关系: $\ln I = \ln I_s + qV/nkT$. 根据这一公式, 在低电流密度区对样品的 $\ln I$ - V 曲线进行线性拟合, 由直线斜率可以得到金属与 ZnO 肖特基接触的理想因子 n , 由纵轴截距可以得到反向饱和电流 I_s . 利用公式 $\phi_B = [kT \ln(AA^*T^2/I_s)]/q$ 可以求得势垒高度 ϕ_B , 其中有效 Richardson 常数 $A^* = 4\pi qm^*k^2/h^3$, h 为普朗克

常量, $m^* = 0.27m_0$. 计算中 A^* 取值为 $32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-2}$.

图4(b)显示了样品的 $\ln I$ - V 曲线. 从图4(b)中可以看出, 曲线起始段非常陡峭, 这时 $\ln I$ - V 呈现线性关系. 对曲线进行线性拟合, 计算出 150°C 和 200°C 生长样品的肖特基接触理想因子 n 分别为 1.43 和 1.22. 根据直线与纵轴的截距得到 150°C 和 200°C 时 Ag/ZnO 肖特基结的零偏势垒高度分别约为 0.893 eV 和 0.908 eV. 目前, 在 ZnO 上获得的肖特基接触, 理想因子均大于 1, 而有关 Ag 与 ZnO 肖特基接触的优秀成果报道^[13~15]的理想因子在 1.3 左右, 势垒高度在 0.56~0.92 eV 之间. 计算结果表明在 200°C 时生长的 Ag 电极与 ZnO 形成了很好的肖特基接触.

当有光照射样品时, 样品的 ZnO 层能够捕获高能光子产生光生载流子. 给样品加一个合适的偏压, 光生载流子定向流过样品, 可以观察到光电流. 图5(a)和(b)分别为 150°C 和 200°C 样品的暗电流和光电流曲线. 采用的照射光波长为 325 nm. 由图中可以看

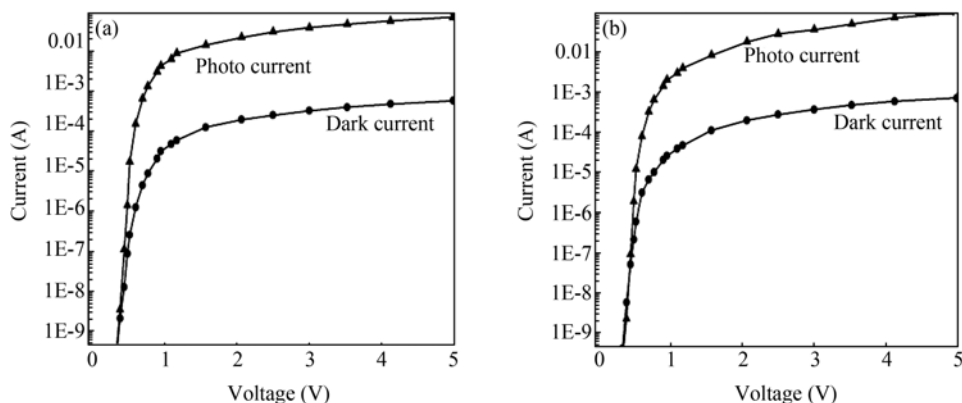


图 5 样品的光电流和暗电流曲线

到, 无光照时暗电流很小, 在 5 V 偏压时, 150℃ 和 200℃ 样品的暗电流分别为 362.8 μA , 711.3 μA . 当用波长 325 nm 的紫外光照射样品时, 在 5 V 偏压下的光电流分别为 39.28 mA, 96.43 mA. 光电流与暗电流之比分别达到 108.3, 135.6. 紫外光照射下, 两样品的光电流较之暗电流均提高了超过两个数量级.

3 结论

利用脉冲激光沉积(PLD)方法在 Si 衬底上制备了高质量的 ZnO 单晶体薄膜, 并在不同温度下生长了 200 nm 厚的 Ag 膜作为肖特基电极. 利用 X 射线

衍射仪、扫描电子显微镜和 I - V 测试方法对样品的晶体质量、结构和电学性质进行了分析. 结果表明, ZnO 薄膜具有高度的 c 轴择优取向, Ag 电极随生长温度的不同其晶体质量有较大差异. 在室温下对样品的 I - V 特性进行了测试, 结果表明 Ag 电极的生长温度对 Ag/ZnO 接触性能有重要影响, 在 150℃ 和 200℃ 生长的 Ag 电极实现了 Ag 与 ZnO 的肖特基接触. 进一步分析得出 Ag 与 ZnO 实现肖特基接触依赖于接触界面 p 型 ZnO 的存在. 在 325 nm 紫外光照射下, 对两样品的光电流进行了测量, 5 V 偏压下光电流较之暗电流提高了超过两个数量级.

参考文献

- 1 Lee J B, Kim H J, Kim S G, et al. Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator. *Thin Solid Films*, 2003, 435(1-2): 179—185[[doi](#)]
- 2 Bender M, Gagaoudakis E, Douloufakis E, et al. Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. *Thin Solid Films*, 2002, 418(1): 45—50[[doi](#)]
- 3 Sahu D R, Lin S Y, Huang J L. Study on the electrical and optical properties of Ag/Al-doped ZnO coatings deposited by electron beam evaporation. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(11): 4886—4890[[doi](#)]
- 4 Couzinié-Devy F, Barreau N, Kessler J. Dependence of ZnO:Al properties on the substrate to target position in RF sputtering. *Thin Solid Films*, 2008, 516(20): 7094—7097[[doi](#)]
- 5 Jeong I S, Kim J H, Im S. Ultraviolet-enhanced photodiode employing n-ZnO/p-Si structure. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(14): 2946—2948[[doi](#)]
- 6 Emanetoglu N W, Zhu J, Chen Y, et al. Surface acoustic wave ultraviolet photodetectors using epitaxial ZnO multilayers grown on x -plane sapphire. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(17): 3702—3704[[doi](#)]
- 7 Coppa B J, Davis R F, Nemanich R J. Gold Schottky contacts on oxygen plasma-treated, n-type ZnO (0001). *Appl Phys Lett*, 2003, 82(3): 400—402[[doi](#)]
- 8 Allen M W, Miller P, Reeves R J, et al. Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(6): 062104
- 9 Goldsmith J R. Al/Si interdiffusion in albite: Effect of pressure and the role of hydrogen. *Contrib Mineral Petr*, 1987, 95(3): 311—321[[doi](#)]
- 10 You J B, Zhang X W, Fan Y M, et al. Surface plasmon enhanced ultraviolet emission from ZnO films deposited on Ag/Si(001) by magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(23): 1907—1910
- 11 Cullity B D. *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd ed. Mass: Addison-Wesley, 1978
- 12 Yan Y F, Al-Jassim M M, Wei S H. Doping of ZnO by group-IB elements. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(18): 1912—1914
- 13 Polyakov A Y, Smirnov N B, Kozhukhova E A, et al. Electrical characteristics of Au and Ag Schottky contacts on n-ZnO. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(8): 1575—1577[[doi](#)]
- 14 Ip K, Heo Y W, Baik K H, et al. Temperature-dependent characteristics of Pt Schottky contacts on n-type ZnO. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(15): 2835—2837[[doi](#)]
- 15 Allen M W, Durbin S M, Metson J B, et al. Silver oxide Schottky contacts on n-type ZnO. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(5): 3512—515